

SOLID HIGH MOLECULAR ELECTROLYTE TYPE METHANOL FUEL CELL

Patent number: JP11144745
Publication date: 1999-05-28
Inventor: TERADA ICHIRO; YOSHITAKE MASARU; YOSHIDA
NAOKI; KUNIHATA YASUHIRO
Applicant: ASAHI GLASS CO LTD
Classification:
- **International:** H01M8/02; H01M8/06; H01M8/10
- **European:**
Application number: JP19970304621 19971106
Priority number(s): JP19970304621 19971106

Report a data error here

Abstract of JP11144745

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a solid high molecular electrolyte type methanol fuel cell, having a high output by reducing the cross leaked quantity of methanol. **SOLUTION:** A methanol pole is connected to one surface of an ion-exchange membrane, and an air pole is connected to the other surface thereof so as to form a solid high molecular electrolyte type methanol fuel cell. In this fuel cell, as an ion-exchange membrane, an anion exchange membrane having a weak base type anion exchange group in at least one surface is used. The thickness of a layer having weak base type anion exchange group is preferably set at 0.001-30 μm . In the case where the thickness of the layer having the weak base type anion exchange group is less than 0.001 μm , the methanol transmission hindering effect is reduced, and in the case where the thickness thereof is more than 30 μm , membrane resistance increases.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-144745

(43) 公開日 平成11年(1999) 5月28日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 1 M 8/02
8/06
8/10

H 0 1 M 8/02
8/06
8/10

P
A

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平9-304621

(22) 出願日 平成9年(1997)11月6日

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72) 発明者 寺田 一郎

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(72) 発明者 吉武 優

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(72) 発明者 吉田 直樹

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(74) 代理人 弁理士 泉名 謙治 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体高分子電解質型メタノール燃料電池

(57) 【要約】

【課題】メタノールのクロスリーク量を低減した高出力の固体高分子電解質型メタノール燃料電池の提供。

【解決手段】イオン交換膜の一方の面にメタノール極が接合され、他方の面に空気極が接合されてなる固体高分子電解質型メタノール燃料電池であって、上記イオン交換膜が、少なくとも一方の表面に弱塩基型アニオン交換基を有するアニオン交換膜である固体高分子電解質型メタノール燃料電池。

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 固体高分子電解質であるイオン交換膜の一方の面にメタノール極が接合され、他方の面に空気極が接合されてなる固体高分子電解質型メタノール燃料電池であって、上記イオン交換膜が、少なくとも一方の表面に弱塩基型アニオン交換基を有するアニオン交換膜であることを特徴とする固体高分子電解質型メタノール燃料電池。

【請求項2】 アニオン交換膜が、弱塩基型アニオン交換基を有する層と、強塩基型アニオン交換基を有する層との積層膜である請求項1記載の固体高分子電解質型メタノール燃料電池。

【請求項3】 弱塩基型アニオン交換基を有する層の厚さが0.001～30 μ mである請求項2記載の固体高分子電解質型メタノール燃料電池。

【請求項4】 弱塩基型アニオン交換基が、 $-NR R'$ （RおよびR'はそれぞれ独立に水素原子またはアルキル基）である請求項1、2または3記載の固体高分子電解質型メタノール燃料電池。

【請求項5】 強塩基型アニオン交換基が、4級アンモニウム基またはピリジニウム基である請求項2、3または4記載の固体高分子電解質型メタノール燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、イオン交換膜を電解質として用いる固体高分子電解質型メタノール燃料電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 メタノールを直接に燃料として使用するメタノール燃料電池は、燃料が取り扱いやすく、安価であることから家庭用や産業用の比較的小出力規模の電源として期待されている。

【0003】 メタノール-酸素燃料電池の理論出力電圧は、水素を燃料とするものとほぼ同じ1.2V（25℃）であり、原理的には同様の特性が期待できる。このためメタノールの陽極酸化反応については数多くの研究がなされているが、十分な特性が得られていない。

【0004】 この理由としては、十分な活性を有するメタノールの酸化触媒がまだ見いだされていないこと、通常電解質として用いられるイオン交換膜はメタノール透過性が非常に高いため、メタノールの利用効率が低く、かつメタノール極の対極である空気極に到達したメタノールが空気極表面で反応するため過電圧が増大し、出力電圧が低下することなどが挙げられる。

【0005】 上記問題点を解決する方法として、スルホン酸基を有するペルフルオロカーボン重合体膜であるナフィオン膜を用いた電極-膜接合体を用い、反応温度を100℃以上に設定し、メタノール極、空気極の反応速度を上げるとともに、メタノールを気相で供給し膜のアノード側のメタノール濃度を下げる方法が報告されてい

2

るが、上記方法においても十分な特性は得られていなかった。

【0006】 また、電解質であるイオン交換膜がカチオン交換膜である場合は、供給したメタノールがメタノール極で反応せず、電解質を通してそのまま空気極に達する、いわゆるクロスリーク現象によるメタノールのクロスリーク量の増大、および空気極が酸性雰囲気であることによる過電圧の増大により、空気極の分極増大も顕著である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、メタノール透過性の低いイオン交換膜を使用することにより、高出力のメタノール燃料電池を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明は、固体高分子電解質であるイオン交換膜の一方の面にメタノール極が接合され、他方の面に空気極が接合されてなる固体高分子電解質型メタノール燃料電池であって、上記イオン交換膜が、少なくとも一方の表面にアニオン交換基を有するアニオン交換膜であることを特徴とする固体高分子電解質型メタノール燃料電池を提供する。

【0009】

【発明の実施の形態】 本発明の固体高分子電解質型メタノール燃料電池を構成する電解質は、少なくとも一方の表面に弱塩基型アニオン交換基を有するアニオン交換膜である。上記アニオン交換膜を用いることにより、メタノールがアニオン交換膜を透過しにくくなる。弱塩基型アニオン交換基は少なくともアニオン交換膜の表面の一部に存在すればよい。上記弱塩基型アニオン交換基としては、特に限定されないが、 $-NR R'$ （RおよびR'はそれぞれ独立に水素原子またはアルキル基）が好ましい。

【0010】 上記アニオン交換膜としては、メタノール透過性をより低下させる目的から、弱塩基型アニオン交換基を有する層が積層されてなるものが好ましく、特に、弱塩基型アニオン交換基を有する層と強塩基型アニオン交換基を有する層とが積層されてなるものが好ましい。ここで、強塩基型アニオン交換基としては、4級アンモニウム基またはピリジニウム基が好ましい。

【0011】 弱塩基型アニオン交換基を有する層の厚さは0.001～30 μ mであるのが好ましい。弱塩基型アニオン交換基を有する層の厚さが0.001 μ mより薄いとメタノール透過阻止効果が小さく、また30 μ mより厚いと膜抵抗が高くなる。上記層の厚さが0.05～10 μ mである場合は、膜抵抗はほとんど上昇せず、メタノール透過性を効果的に抑制できるので特に好ましい。

【0012】 また、アニオン交換膜が、弱塩基型アニオン交換基を有する層と強塩基型アニオン交換基を有する

(3)

3

層とが積層されてなる場合、強塩基型アニオン交換基を有する層の厚さと、弱塩基型アニオン交換基を有する層の厚さとの比率は、(弱塩基型アニオン交換基を有する層の厚さ) / (強塩基型アニオン交換基を有する層の厚さ) = $1/100 \sim 1/1$ 、特に $1/20 \sim 1/5$ であるのが好ましい。

【0013】積層される層の数および配列は、少なくとも一方の表面に弱塩基型アニオン交換基を有する層が存在するように積層されれば、特に限定されないが、通常は1枚の強塩基型アニオン交換基を有する層を2枚の弱塩基型アニオン交換基を有する層の間に配した3層構造のもの、1枚の強塩基型アニオン交換基を有する層と1枚の弱塩基型アニオン交換基を有する層とからなる2層構造のものが好ましく用いられる。また、アニオン交換膜は、好ましくは補強布で補強して用いられる。

【0014】アニオン交換膜の厚さは、 $10 \sim 200 \mu\text{m}$ 、特に、 $30 \sim 80 \mu\text{m}$ であるのが好ましい。厚さが $10 \mu\text{m}$ より薄いとメタノールの透過を十分に阻止できず、メタノールのクロスリーク量が多くなり好ましくない。また厚さが $200 \mu\text{m}$ より厚いと膜抵抗が高くなるので好ましくない。

【0015】アニオン交換膜のイオン交換容量は、乾燥アニオン交換膜1gあたり1.0～2.5ミリ当量、特に、1.6～2.2ミリ当量であるのが好ましい。イオン交換容量が乾燥アニオン交換膜1gあたり1.0ミリ当量より小さいと、膜抵抗が高くなり、イオン交換容量が乾燥アニオン交換膜1gあたり2.5ミリ当量より大きいと膜の強度が低下するので好ましくない。イオン交換容量が乾燥アニオン交換膜1gあたり1.6～2.2ミリ当量である場合は、膜抵抗および膜の強度の両面で優れるので特に好ましい。

【0016】アニオン交換膜を形成する共重合体としては、種々の共重合体を使用できるが、なかでも(スチレンまたは(クロロメチル)スチレン)とジビニルベンゼンとの共重合体に弱塩基性または強塩基性のアニオン交換基を導入したものは、架橋性に優れ、材料が入手しやすく安価であることから好ましい。上記(クロロメチル)スチレンは、o体、m体、p体、またはこれらの混合物のいずれであってもよい。また、上記ジビニルベンゼンもo体、m体、p体、またはこれらの混合物のいずれ

【0017】なお、製膜性および膜強度の向上の目的から、アニオン交換膜を形成する共重合体を重合する際にニトリルゴム、ポリ塩化ビニル樹脂等を添加し、共重合させるのが好ましい。

【0018】弱塩基型アニオン交換基を有する層と強塩基型アニオン交換基を有する層との積層膜を作成する方法としては、以下の方法が挙げられる。

【0019】1) 強塩基型アニオン交換膜に弱塩基型アニオン共重合体溶液を吸着させる方法やキャスト積層す

4

る方法。

2) 強塩基型アニオン交換膜に弱塩基型アニオン交換膜を加熱積層する方法。

3) 強塩基型アニオン交換膜に弱塩基型アニオン交換膜を接着液を使用して積層する方法。

4) ハロゲン化アルキル基を有する共重合体に1級または2級アミンを反応させることにより弱塩基型アニオン交換基を導入した後、3級アミンと反応させることにより、残りのハロゲン化アルキル基を強塩基型アニオン交換基とする方法。

5) 弱塩基型アニオン交換基を有する重合体にハロゲン化アルキルを反応させることにより強塩基型アニオン交換基を一部導入する方法。

【0020】上記4)および5)の方法は、膜中において弱塩基型アニオン交換基を含有する層と強塩基型アニオン交換基を含有する層が一体となり、共重合体の溶出や積層膜の剥離がないので好ましい。

【0021】上記4)の方法では、ハロゲン化アルキル基を有する共重合体としては、好ましくは(クロロメチル)スチレン/ジビニルベンゼン共重合体膜が使用され、弱塩基を導入するためのアミンとして、好ましくはメチルアミン、ジメチルアミン、エチルアミンまたはジエチルアミン等の1級または2級アルキルモノアミン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、テトラエチレンペンタミン、ポリエチレンイミン等のポリアミン、またはピペリジン、ピロリジン、ピペラジン等の環状のアミンなどが使用できる。

【0022】また、強塩基型アニオン交換基を導入するためのアミンとしては、トリメチルアミンやトリエチルアミン等のトリアルキルアミン、N, N, N', N' - テトラメチル-1, 2 - ジアミノエタン、N, N, N', N' - テトラメチル-1, 3 - ジアミノプロパン、またはN, N, N', N' - テトラメチル-1, 6 - ジアミノヘキサン等の3級ジアミン、N - メチルピペリジンやN - メチルピロリジン、N - メチルピロール、1, 4 - ジメチルピペラジン、1, 4 - ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、ヘキサメチレンテトラミン、または1, 3, 5 - トリエチルヘキサヒドロ-1, 3, 5 - トリアジン等の3級環状アミンが使用できる。

【0023】また、前記重合体と、前記弱塩基または強塩基を導入するアミンとの反応方法としては、重合体に蒸気のアミンを反応させる方法、アミンを溶解させたメタノール等の溶液に重合体を浸漬させる方法などが挙げられる。

【0024】上記5)の方法では、弱塩基型アニオン交換基を有する共重合体としては、4 - ビニルピリジン/ジビニルベンゼン共重合体、2 - ビニルピリジン/ジビニルベンゼン共重合体、N - ビニルイミダゾール/ジビニルベンゼン共重合体、2 - ビニルピラジン/ジビニルベンゼン共重合体、4 - ブテンピリジン/ジビニルベ

(4)

ンゼン共重合体、N, N-ジメチルアクリルアミド/ジビニルベンゼン共重合体、N, N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド/ジビニルベンゼン共重合体等が好ましく使用される。また、ハロゲン化アルキルとしては、塩化メチルやヨウ化メチル等のモノハロゲン化アルキルや1, 2-ジプロモメタンやジクロロ-p-キシレン等のジハロゲン化合物が好ましく使用される。

【0025】本発明の固体高分子電解質型メタノール燃料電池を構成するメタノール極および空気極は、通常の既知の手法にしたがって製造できる。たとえば、メタノール極または空気極としての活性を付与する触媒を、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)などの疎水性樹脂結着材で保持し、多孔質体のシート状のガス拡散電極とすることが好ましい。また、ガス拡散電極を構成する材料を含む分散混合液の噴霧、塗布、ろ過などの方法により製造できる。

【0026】電極用の触媒としては公知のものを使用できる。たとえば、メタノール極用の触媒としては白金触媒、白金-ルテニウム合金や白金-スズ合金などの合金触媒、またはこれらの触媒の微粒子をカーボンなどの担体上に分散担持させた担持触媒などが挙げられる。空気極用の触媒は、メタノール極と同様の白金触媒、白金-金系触媒、担持触媒などが用いられる。

【0027】ガス拡散電極とアニオン交換膜との接合体の製造方法としては、アニオン交換膜上にガス拡散電極を直接形成する方法、PTFEフィルムなどの基材上に一旦ガス拡散電極を層状に形成した後にこれをアニオン交換膜に転写する方法、ガス拡散電極とアニオン交換膜とをホットプレスする方法、接着液により密着して形成させる方法など種々の方法を適用できる。

【0028】

【作用】従来のイオン交換膜においてメタノールの透過性が高い理由は明らかではないが、従来使われているペルフルオロカーボンスルホン酸膜は膨潤しやすく、メタノールと水との相互作用でさらに膨潤しやすくなること、また、プロトンがメタノール極側から空気極側へ移動する際、プロトン1原子あたり数分子の水が伴うが、この水の移動に伴いメタノールも移動すると考えられる。

【0029】一方、本発明におけるイオン交換膜はアニオン交換膜であり、通電時には空気極側からメタノール極側に向かってアニオンが移動するため、メタノールの移動が起こらないと考えられる。また、表面に弱塩基層が存在するためアニオン交換膜が膨潤しにくく、メタノールの透過が低減すると考えられる。

【0030】

【実施例】以下、本発明を実施例(例1~例4)および比較例(例5、例6)により説明するが、本発明は必ずしもこれらに限定されない。

【0031】<例1>(クロロメチル)スチレン80

6

g、ジビニルベンゼン20gおよびニトリルゴム5gを攪拌溶解し、重合開始剤としてジベンゾイルペルオキシドを添加溶解したモノマーシロップ溶液を織布に含浸後、70℃で6時間、次いで90℃で3時間重合させた。

【0032】ついで1モル/リットルのジメチルアミンのメタノール溶液に30℃で10秒間浸漬した後水洗し、1モル/リットルのトリメチルアミンのメタノール溶液に60℃で16時間浸漬し、両面に弱塩基型アニオン交換基を、内部に強塩基型アニオン交換基を持つ厚さ60μmのアニオン交換膜を得た。得られた膜の総イオン交換容量は乾燥アニオン交換膜1gあたり2.0ミリ当量であり、弱塩基型アニオン交換基が存在する層は表面から約0.5μmの厚さであった。

【0033】<例2>例1において、1モル/リットルのジメチルアミンのメタノール溶液に30℃で10秒間浸漬する代わりに、共重合体を密閉容器に入れ、ジメチルアミンガスを導入して膜に25℃で15秒接触させた後、ガスを除去した他は例1と同様にして、両面に弱塩基型アニオン交換基を、内部に強塩基型アニオン交換基を持つ厚さ60μmのアニオン交換膜を得た。得られた膜の総イオン交換容量は乾燥アニオン交換膜1gあたり2.0ミリ当量であり、弱塩基型アニオン交換基が存在する層は表面から約0.2μmの厚さであった。

【0034】<例3>例1において、1モル/リットルのジメチルアミンのメタノール溶液に30℃で10秒間浸漬する代わりに、1モル/リットルのピペラジンのメタノール溶液に30℃で1分間浸漬した後水洗し、0.5モル/リットルのトリメチルアミンと0.5モル/リットルの1, 4-ジアザビスクロ[2.2.2]オクタンを含むメタノール溶液に60℃で32時間浸漬し、両面に弱塩基型アニオン交換基を、内部に強塩基型アニオン交換基を持つ厚さ60μmのアニオン交換膜を得た。得られた膜の総イオン交換容量は、乾燥アニオン交換膜1gあたり2.2ミリ当量、また弱塩基型アニオン交換基が存在する層は表面から約1μmの厚さであった。

【0035】<例4>20gのジビニルベンゼン、50gの4-ビニルピリジンおよび30gのスチレン混合液にニトリルゴム10gを攪拌溶解し、重合開始剤としてジベンゾイルペルオキシドを添加溶解したモノマーシロップ溶液を織布に含浸後、70℃で6時間、次いで90℃で3時間重合せしめた。

【0036】得られた膜を金属枠に固定し、1モル/リットルのヨウ化メチルのメタノール溶液を片側からのみ30℃で6時間接触させた後水洗し、さらに塩酸で処理して、片側表面に弱塩基型アニオン交換基を、反対側に強塩基型アニオン交換基を有する厚さ50μmのアニオン交換膜を得た。得られた膜の総イオン交換容量は乾燥アニオン交換膜1gあたり2.2ミリ当量であり、また弱塩基型アニオン交換基が存在する層は表面から約2μ

(5)

7

mの厚さであった。

【0037】<例5>1モル／リットルのジメチルアミンのメタノール溶液に浸漬せず、1モル／リットルのトリメチルアミンのみに浸漬した以外は例1と同様にして強塩基型のアニオン交換膜を得た。

【0038】<例6>電解質として、ペルフルオロカーボンスルホン酸イオン交換膜（デュポン社製品名：ナフィオン117）を用いた。

【0039】〔評価結果〕電解質としては、例1～例5で作製したアニオン交換膜を使用した。芳香族ポリエーテルスルホンと芳香族ポリチオエーテルスルホンの共重合体のクロロメチル化物をアミノ化して得られるアニオン交換樹脂を用意し、白金－ルテニウム合金触媒がこのアニオン交換樹脂で分散・被覆されたガス拡散電極を作成してメタノール極とした。メタノール極のガス拡散電極の電極有効面積は 10 cm^2 、このガス拡散電極中の白金量は見かけ表面積あたり 2 mg/cm^2 とした。また、白金触媒が上記アニオン交換樹脂で分散・被覆されたガス拡散電極を作成して空気極とした。空気極のガス拡散電極の電極有効面積は 10 cm^2 、このガス拡散電極中の白金量は見かけ表面積あたり 1 mg/cm^2 とした。

【0040】ホットプレス法にて上記アニオン交換膜、メタノール極、および空気極を接合し、電極－膜の接合体を作成した。なお、例4においては、アニオン交換膜の弱塩基型アニオン交換基が存在する側とアノード電極とを接合させた。

【0041】また、電解質として、例6のカチオン交換膜を使用し、メタノール極および空気極に用いた触媒を

8

ナフィオン117と同組成のカチオン交換樹脂にて被覆したものとした以外は、上記製法と同様にして、電極－膜の接合体を作製した。

【0042】得られた上記接合体を、それぞれ一對のリップ付きセパレータの間にはさんで、燃料電池セルを組み立てた。酸化剤ガスである空気を 130°C に保持した加湿器を介して燃料電池セルに供給し、燃料ガスである20重量%のメタノール水溶液を 140°C に保持した気化室を介してガス化させて燃料電池セルに供給し、3気圧、セル温度 130°C にて発電試験を実施した。表1に電流密度 100 mA/cm^2 での出力電圧を示す。

【0043】

【表1】

	出力電圧 (V)
例1	0.58
例2	0.60
例3	0.59
例4	0.61
例5	0.53
例6	0.50

【0044】

【発明の効果】表面に弱塩基型アニオン交換基を存在させたアニオン交換膜を電解質として用いることにより、メタノールのクロスリーク量を低減し、燃料電池の出力電圧を向上させることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 国狭 康弘

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内